

UOT: 541.123.3:546.289

QORXMAZ HÜSEYNOV

LİMON TURŞUSU MƏHLULUNDA GÜMÜŞ TİOARSENİT NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ALINMASI

Məqələdə limon turşusu məhlulunda gümüş tioarsenit nazik təbəqələrinin alınmasına aid fiziki-kimyəvi analiz nəticələri verilmişdir. Müxtəlif qatılıqlı (0,001-0,1 M) limon turşusu məhlullarında gümüş tioarsenit nazik təbəqələri alınmış və onların tərkibləri araşdırılmışdır. Rentgenfaza (RFA) analiz metodu vasitəsilə müəyyən edilmişdir ki, ilkin komponentlərin (AgNO_3 , NaAsO_2 və CH_3CSNH_2) 1:1:2 mol nisbətində alınmış təbəqədə $T=100-190^\circ\text{C}$ -də yalnız Ag_3AsS_3 birləşməsi mövcud olur. RFA nəticələrinə əsasən AgAsS_2 tərkibli təbəqənin faza çevrilməsinin temperaturu dəqiqləşdirilmişdir. $T=190-318^\circ\text{C}$ aralığında təbəqənin tərkibi $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$ qarışığından ibarət olur. Alınmış təbəqələri 400°C və 500°C temperaturda termiki emal etdikdə Ag_3AsS_3 tərkibli təbəqələr alınır və Ag_3AsS_3 birləşməsinin α -modifikasiyası 195°C -ə kimi davamlı olur. İlkin komponentlərin 3:1:3 mol nisbətindəki qarışığından alınmış təbəqədə $100-500^\circ\text{C}$ temperatur aralığında Ag_3AsS_3 birləşməsinin mikrohissəcikləri stabil olur. Bu mikrohissəciklər əsasən küre formasındadır. Digər nisbətlərdəki qarışıqlardan dəyişkən tərkibli ($\text{Ag}_{1+x}\text{AsS}_{2+y}$ ($x=0,5-2$; $y=1-3$)) təbəqələr alınır. Skanediçi elektron mikroskopik (SEM) analizi nəticələrindən müəyyən edilmişdir ki, təbəqələrdə hissəciklər arasında güclü adheziya mövcuddur. Temperatur artdıqda nanohissəciklərin bitişməsi nəticəsində müxtəlif fazaların mikrohissəcikləri formalaşır.

Açar sözlər: limon turşusu, qatılıq, nazik təbəqə, rentgenfaza analizi, termiki emal, mikromorfologiya, nanohissəcik, mikrohissəcik.

Giriş. Yeni xassəli nanomaterialların axtarışı və tədqiqi müasir elm və texnikanın inkişafının əsas amillərindən biridir. Gümüşün tioarsenidləri (AgAsS_2 və Ag_3AsS_3) və onlar əsasında alınan materiallar müasir texnikanın mühüm funksional materialların sırasına daxildir. Bu sinif birləşmələr əsasında hazırlanan materiallar yaxşı yarımkeçirici, foto-, seqneto- və termoelektrik xassələrə malikdirlər [1, s. 7-13].

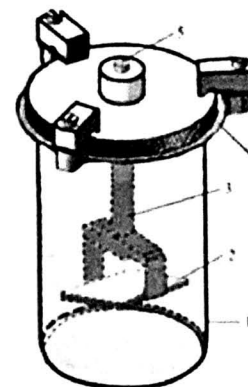
Ədəbiyyat materiallarından [1-13] məlumdur ki, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ sistemində mövcud olan AgAsS_2 və Ag_3AsS_3 birləşmələri elementar komponentləri (Ag , As və S) və ya müvafiq sulfidləri (Ag_2S və As_2S_3) yüksək temperaturda ($700-800\text{ K}$) vakuumlaşdırılmış ($\sim 10^{-2}\text{ Pa}$) kvarts ampullarda birgə əritməklə sintez edilir [1, 2]. Bu birləşmələrin homogenləşdirilməsi üçün yüksək temperatur və uzun vaxt tələb olunur [5-13]. Bu baxımdan, gümüş tioarsenidlərin müxtəlif sulu məhlullarda və aşağı temperaturda alınması aktual məsələlərdən biridir. Son dövrlər d-metalllarının xalkogenidlərinin polyar və ya az polyar həlledicilərdə alınması böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, üzvi və qeyri-üzvi (su) həlledicilərdə alınan xalkogenidlərin nano- və mikrohissəcikləri formalaşır [3, 4].

Bunu nəzərə alaraq biz, tədqiqatlarda müxtəlif qatılıqlı (0,001-0,1 M) limon turşusu ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) məhlullarından istifadə etmişik. Məlumdur ki, limon turşusu üç əsaslı zəif turşudur, suda və etil spirtində yaxşı həll olur. Suda məhlulu bir çox d-metalları (Fe , Cu , Ag və s.) ilə xelat komplekslər əmələ gətirir. Belə xelat komplekslərdən xalkogenid nanotəbəqələrin alınması daha perspektivli hesab edilir [13].

Məqələdə rentgenfaza (RFA), skanediçi elektron mikroskopik (SEM) analiz metodları

vasitəsilə limon turşusu məhlulunda gümüş tioarsenit nazik təbəqələrinin alınma şəraitinin fiziki-kimyəvi analiz nəticələri verilmişdir.

Təcrübi hissə və nəticələrin müzakirəsi. Limon turşusu məhlulunda gümüş tioarsenit nazik təbəqələrini almaq üçün ilkin komponent olaraq 0,01 M gümüş(I) nitrat (AgNO_3), natrium metarsenit (NaAsO_2) və tioasetamid (CH_3CSNH_2) məhlullarından istifadə edilmişdir. Əvvəlcə ilkin komponentlərin (AgNO_3 , NaAsO_2) məhlulları gümüşün tioarsenidləri (AgAsS_2 və Ag_3AsS_3) stexiometrik tərkiblərinə uyğun miqdarda qarışdırılmış və reaktora daxil edilmişdir (şəkil 1). Sonra onun üzərinə CH_3CSNH_2 məhlulu əlavə edilərək 80°C temperaturda 120 dəq. müddətində qarışdırılmışdır.



Şəkil 1. Reaksiya qurğusunun sxemi: 1 – molibden şüşədən hazırlanmış reaktor; 2 – şüşə altıq; 3 – tutqac; 4 – hermetləşdirici aralıq; 5 – klapanlı ox.

Şüşə altıq (Microscope Slides, Cat. No. 7101, $25,4 \times 76,2\text{ mm}$) üzərinə çökmə başa çatdıqdan sonra altıq reaktordan çıxarılmış və çoxlu miqdarda qaynar distillə suyu ilə yuyulmuş və qurudulmuşdur. Təbəqələrin termiki emalı vakuumda ($\sim 10^{-2}\text{ Pa}$) $100-500^\circ\text{C}$ temperatur aralığında aparılmışdır. Hər 100°C -dən bir təbəqələrin tərkibi və mikroquruluşu analiz edilmişdir.

RFA (2D PHASER "Bruker", $\text{CuK}\alpha$, 2 θ , 10-80 dər.) nəticələrindən məlum olmuşdur ki, 300°C , 400°C , və 500°C -də formalaşmış təbəqələrdə müxtəlif tərkibli aralıq fazalar üstünlük təşkil edir (şəkl. 2). Müəyyən edilmişdir ki, ilkin komponentlərin (AgNO_3 , NaAsO_2 və CH_3CSNH_2) 1:1:2 mol nisbətində alınmış təbəqədə $T=100-190^\circ\text{C}$ -də yalnız AgAsS_2 birləşməsi mövcud olur. $T=190-318^\circ\text{C}$ aralığında təbəqənin tərkibi $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$ qarışığından ibarət olur. Bu nisbətdə alınmış təbəqəni 400°C və 500°C temperaturda termiki emal etdikdə tərkib yalnız Ag_3AsS_3 birləşməsindən ibarət olur. İlkin komponentlərin $\text{AgNO}_3:\text{NaAsO}_2:\text{CH}_3\text{CSNH}_2=3:1:3$ mol nisbətindəki qarışığından alınmış təbəqədə $100-500^\circ\text{C}$ temperatur aralığında Ag_3AsS_3 birləşməsi stabil olur. Təbəqədə Ag_3AsS_3 birləşməsinin α -modifikasiyası 195°C -ə kimi davamlı olur. İlkin komponentlərin digər nisbətlərdəki qarışığından dəyişkən tərkibli təbəqələr alınır. Təbəqələrin tərkibləri haqda məlumat aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir (cədvəl).

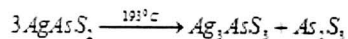
Cədvəl

Təbəqələrin faza tərkibləri

Komponentlərin mol nisbəti, Ag:As:S	Təbəqələrin faza tərkibi		
	180°C	300°C	500°C
1:1:1	AgAsS ₂ +Ag+As	Ag ₂ AsS ₃ +Ag+As	Ag ₂ AsS ₃ +Ag
1:1:2	AgAsS ₂	Ag ₂ AsS ₃ +As ₂ S ₃	Ag ₂ AsS ₃
1:1:3	AgAsS ₂ +S	Ag ₂ AsS ₃ +As ₂ S ₃	Ag ₂ AsS ₃
2:1:1	AgAsS ₂ +Ag+As	Ag ₂ AsS ₃ +Ag+As	Ag ₂ AsS ₃ +Ag
3:1:3	Ag ₂ AsS ₃	Ag ₂ AsS ₃	Ag ₂ AsS ₃
3:1:4	Ag ₂ AsS ₃ +S	Ag ₂ AsS ₃	Ag ₂ AsS ₃
4:2:5	Ag ₂ AsS ₃ +Ag ₂ S+S	Ag ₂ AsS ₃ +Ag ₂ S	Ag ₂ AsS ₃ +Ag ₂ S
5:4:6	Ag ₂ AsS ₃ +Ag ₂ S+S	Ag ₂ AsS ₃ +Ag ₂ S	Ag ₂ AsS ₃ +Ag ₂ S

Müəyyən edilmişdir ki, 80-100°C temperatur aralığında AgNO₃ birləşməsi stexiometrik miqdardan artıq (4-8 mol) götürüldükdə təbəqələrin (Ag₃AsS₃) tərkibində Ag₂S və Ag qarışığı müşahidə edilir. CH₃CSNH₂ birləşməsinə artıq miqdarda (4-10 mol) götürüldükdə isə təbəqələrin (AgAsS₂ və Ag₃AsS₃) tərkibində sərbəst kükürd olur.

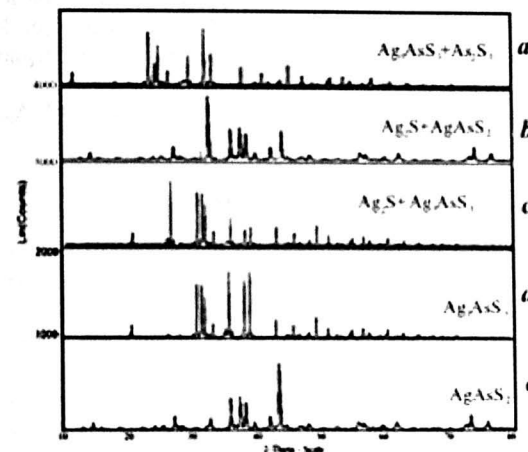
Ümumiyyətlə, RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, 80-100°C temperatur aralığında ilkin komponentlərin mol nisbətindən asılı olaraq Ag_{1+x}AsS_{2+y} (x=0,5-2; y=1-3) tərkibli təbəqələr alınır. Alınmış təbəqələri 100-500°C temperatur aralığında termiki emal etdikdə tərkibdə AgAsS₂ və Ag₃AsS₃ birləşmələri üstünlük təşkil edir. Yüksək temperaturda (500°C) isə təbəqələrin əsas tərkibini Ag₃AsS₃ birləşməsi təşkil edir. RFA nəticələrinə əsasən AgAsS₂ tərkibli təbəqənin faza çevrilməsi temperaturu dəqiqləşdirilmişdir. Baş verən çevrilməni aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



Hidrokimyəvi metodla çökdürülmüş təbəqələrin mikromorfologiyası (Mikroskop - HITACHI TM3000, made in Japan) öyrənilmişdir. SEM analizi nəticələrindən müəyyən edilmişdir ki, təbəqələrdə hissəciklər arasında güclü adheziya müşahidə olunur. Temperatur artdıqda hissəciklərin bitişməsi baş verdiyi üçün ölçüsü artır. Müəyyən edilmişdir ki, nanoquruluşların forması temperaturdan asılıdır. Temperatur artdıqda nanohissəciklərin bitişməsi nəticəsində müxtəlif fazaların mikrohissəcikləri formalaşır.

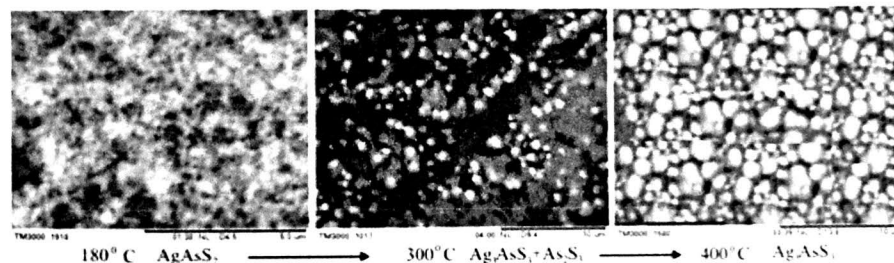
AgAsS₂ nazik təbəqəsinin termiki emalı zamanı faza keçidi baş verir (şəkil 3). SEM şəkillərindən görüldüyü kimi, 180°C-də formalaşan təbəqədə yalnız AgAsS₂ birləşməsinin yüksək adheziyalı nanohissəcikləri (10-100 nm) mövcud olur. 300°C-də AgAsS₂ birləşməsinin parçalanma məhsullarının (Ag₃AsS₃+As₂S₃) qarışığından ibarət olur. Təbəqədə Ag₃AsS₃ birləşməsinin 500 nm-1,5 mkm ölçülü hissəcikləri formalaşmağa başlayır. 400°C-də As₂S₃ birləşməsi qovulduğu üçün təbəqə yalnız Ag₃AsS₃ birləşməsinin mikrohissəciklərindən (1-1,8 mkm) ibarət olur.

Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, 300-500°C temperatur aralığında termiki emal edilmiş təbəqələrdə Ag₃AsS₃ birləşməsinin mikrohissəcikləri üstünlük təşkil edir. Bu mikrohissəciklər əsasən kürə formasında olur.



Şəkil 2. Gümüş tioarsenit nazik təbəqələrinin difraktoqramları:

- a) AgNO₃:NaAsO₂:CH₃CSNH₂=1:1:2 (400°C); b) AgNO₃:NaAsO₂:CH₃CSNH₂=3:1:3 (180°C); c) AgNO₃:NaAsO₂:CH₃CSNH₂=5:1:4 (400°C); d) AgNO₃:NaAsO₂:CH₃CSNH₂=3:1:3 (500°C); e) AgNO₃:NaAsO₂:CH₃CSNH₂=1:1:2 (180°C)

Şəkil 3. AgAsS₂ təbəqəsinin 180°C, 300°C və 400°C temperaturlarda termiki emalı zamanı baş verən faza keçidlərinin SEM şəkilləri

Nəticə:

- Müxtəlif qatılıqlı (0,001-0,1 M) limon turşusu məhlullarında gümüş tioarsenit nazik təbəqələri alınmış və onların tərkibləri araşdırılmışdır;
- Müəyyən edilmişdir ki, ilkin komponentlərin (AgNO₃, NaAsO₂ və CH₃CSNH₂) 1:1:2 mol nisbətində alınmış təbəqədə T=100-190°C-də yalnız AgAsS₂ birləşməsi mövcud olur. Bu nisbətə alınmış təbəqəni 400°C və 500°C temperaturda termiki emal etdikdə tərkib yalnız Ag₃AsS₃ birləşməsindən ibarət olur;
- İlkin komponentlərin AgNO₃:NaAsO₂:CH₃CSNH₂=3:1:3 mol nisbətindəki qarışığından alınmış təbəqədə 100-500°C temperatur aralığında Ag₃AsS₃ birləşməsi stabil olur;

4. SEM analizi nəticələrindən müəyyən edilmişdir ki, 80-100°C-də alınmış təbəqələrdəki hissəciklər arasında güclü adheziya müşahidə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, nanoquruluşların forması temperaturdan asılıdır. Temperatur artdıqda nanohissəciklərin bitişməsi nəticəsində müxtəlif fazaların mikrohissəcikləri formalaşır;

5. 300-500°C temperatur aralığında termiki emal edilmiş təbəqələrdə Ag_3AsS_3 birləşməsinin mikrohissəcikləri üstünlük təşkil edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы М.Б., Гасанова З.Т., Зломанов В.П., Машадиева Л.Ф. Термодинамические исследование системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{S}$ методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbJ_4 // Неорг. матер., 2014, т. 50, № 1, с.11-14.
2. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005, 604 с.
3. Гусейнов Г.М. Синтез наноразмерных тиаарсенидов меди (I) сольвотермальным методом. / III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», Черноголовка, 2016, с. 170.
4. Гусейнов Г.М. Кристаллизация соединений AgAsS_2 и Ag_3AsS_3 в среде этиленгликоля / IX Межд. научная конф. «Кинетика и механизм кристаллизации», г. Иваново, Россия, 2016, с. 88.
5. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1983, 304 с.
6. Chaus I.S., Kompanichenko N.M., Andreichenko V.G., Grishchuk A.G. The $\text{Ag}_3\text{AsS}_3-\text{Ag}$ system. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 17, 1981, P. 2146-2149, (Experimental, Phase Diagram, Cris. Structure, 10).
7. Federova Zh.N., Gurov V.V., Nenashev B.G. Determination of the saturated vapor pressure over AgAsS_2 melt. // Inorg. Mater. (Engl. Trans.), 1985, № 21 (1), pp. 14-16, (Experimental, Thermodyn., 9).
8. Oudhoff K.A., Schoenmakers P.J., Kok W.T. Characterization of polyethylene glycols and polypropylene glycols by capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography // J. Chromatogr A, 2003, № 985(1-2), pp. 479-491.
9. Szymanski A., Wyrwas B., Szymanowska M., Lukaszewski Z. Determination of short-chained poly(ethylene glycols) and ethylene glycol in environmental samples // Water Res., 2001, № 35(15), pp. 3599-3604.
10. Schmid-Fetzer R. Silver-Arsenic-Sulfur, in Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Data and Phase Diagrams, Petzov G., Effenberg G. (Eds.), 1, 1988, p. 129-145 (Review, Crys. Structure, Phase Diagram, Thermodyn., 34).
11. Schoenau K.A., Redfern S.A.T. High-Temperature, Ag_3AsS_3 , and Pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 . J. Appl. Phys., 92(12), 2002, pp. 7415-7424 (Experimental, Crys. Structure, Phys. Prop., 38).
12. Zlokazov V.B., Kabelev L.Ya., Karpachev S.V. The Electroconductivity of the Ag_3AsS_3 Proustite under 260-760 K Temperature (in Russian), Dokl. AN SSSR, 268(6), 1983, p. 1380-1384 (Experimental, Transport Phenomena, 8).

13. Verhoff F.H., Bauweleers H. Citric Acid (англ.) // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2014. DOI:10.1002/14356007.a07_103.pub3.

AMEA Naxçıvan Bölməsi

E-mail: gorkhmazhuseynli@rambler.ru

Gorkhmaz Husseinov

PRODUCTION OF SILVER THIOARSENITE THIN FILMS IN CITRIC ACID SOLUTION

The paper presents the results of the physicochemical analysis of the silver thioarsenite thin film preparation in citric acid solution. Thin films of silver thioarsenite have been produced in solutions of citric acid of various concentrations (0.01-0.1 M), and their compositions were studied. According to X-ray phase analysis (XRD), we have found that with a molar ratio of the starting components (AgNO_3 , NaAsO_2 and CH_3CSNH_2) of 1:1:2, at $T = 100-190^\circ\text{C}$, only the AgAsS_2 compound is present in the resulting thin film. The temperature of phase transformations in the composition of the AgAsS_2 layer was specified according to the XRD results. In the temperature range $T = 190-318^\circ\text{C}$, the thin film consists of a mixture of $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$. Upon thermal treatment of the obtained films at a temperature of 400°C and 500°C , a layer of the Ag_3AsS_3 composition is obtained, and the α -modification of the Ag_3AsS_3 compound is stable up to 195°C . In the temperature range of $100-500^\circ\text{C}$, with a molar ratio of the starting components of 3:1:3, microparticles of the Ag_3AsS_3 compound are stable. These microparticles are mostly spherical. For other ratios of the initial components, layers of variable compositions are obtained ($\text{Ag}_{1+x}\text{AsS}_{2+y}$ ($x = 0,5-2$; $y = 1-3$)). According to the results of scanning electron microscopy (SEM), it was found that strong adhesion exists in the layers between the particles. With increasing temperature, as a result of the combination of nanoparticles, microparticles of various phases are formed.

Keywords: citric acid, concentration, thin layer, X-ray phase analysis, heat treatment, micromorphology, nanoparticle, microparticle.

Горхмаз Гусейнов

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ТИОАРСЕНИТА СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

В статье представлены результаты физико-химического анализа получения тонких пленок тиаарсениита серебра в растворе лимонной кислоты. Получены тонкие пленки тиаарсениита серебра в растворах лимонной кислоты различной концентрации (0,01-0,1 М), и исследованы их составы. Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) установлено, что

при мольном соотношении исходных компонентов (AgNO_3 , NaAsO_2 və CH_3CSNH_2) 1:1:2, при $T = 100-190^\circ\text{C}$ в составе полученной тонкой пленки присутствует только соединение AgAsS_2 . Согласно результатам РФА уточнена температура фазовых превращений в составе слоя AgAsS_2 . В температурном интервале $T = 190-318^\circ\text{C}$ тонкая пленка состоит из смеси $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$. При термической обработке полученных пленок при температуре 400°C и 500°C получается слой состава Ag_3AsS_3 и а-модификация соединения Ag_3AsS_3 бывает устойчивой до 195°C . В температурном интервале $100-500^\circ\text{C}$, при мольном соотношении исходных компонентов 3:1:3 микрочастицы соединения Ag_3AsS_3 стабильны. Эти микрочастицы в основном шарообразные. При других соотношениях исходных компонентов получаются слои переменных составов ($\text{Ag}_{1+x}\text{AsS}_{2+y}$ ($x = 0,5-2$; $y = 1-3$)). Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что в слоях между частицами существует сильная адгезия. С повышением температуры, в результате соединения наночастиц, формируются микрочастицы различных фаз.

Ключевые слова: лимонная кислота, концентрация, тонкий слой, рентгенофазовый анализ, термическая обработка, микроморфология, наночастица, микрочастица.

(AMEA-nın müxbir üzvü Əliəddin Abbasov tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxilolma tarixi:

İlkin variant 11.10.2019

Son variant 13.12.2019